

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-68811

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 12/30

識別記号

NCY

CHK

NCW

CFA

庁内整理番号

A-6561-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月28日

C 08 J 3/12

B-6561-4J

Z-8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 均一な粒子径を有する硬化樹脂球状微粒子の製造方法

⑯ 特願 昭60-206608

⑰ 出願 昭60(1985)9月20日

⑱ 発明者 椎 本 恒 雄 豊中市新千里北町2丁目10番4号

⑲ 発明者 藤 川 巍 大津市大将軍3丁目344番地7号

⑳ 発明者 串 野 光 雄 箕面市粟生間谷1352番地39棟205号

㉑ 発明者 小 藤 敬 二 堺市東浅香山町4丁65番地 花田社宅14-30

㉒ 出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉓ 代理人 山 口 剛 男

## 明細書

樹脂球状微粒子の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来より、均一な粒子径を有する球状微粒子の製法としては、種々の方法が提案されている。例えば特開昭59-59741号に特許のビニル単量体の乳化重合によつて得られる熱可塑性樹脂微粒子が開示されているように、乳化重合法による球状微粒子の製法は公知である。しかしながら、乳化重合法では架橋性単量体を部分的に使用するとしても、耐熱性、耐溶剤性に優れかつ強靭な球状微粒子が得られないのが現状である。

また、熱硬化性樹脂であるアミノ樹脂の球状微粒子を得る試みも種々行われている。例えばメラミンのN-メチロール誘導体の稀薄水溶液に、水溶性酸触媒の存在下に縮合を進め、透明な水溶液が混濁を開始した瞬間に多量の水を添加する方法(特公昭32-5743号)、メラミン-ホルムアルデヒド水性溶液を保護コロイドの存在下に固相が形成されるまでpH値6.0~8.0

## 1. 発明の名称

均一な粒子径を有する硬化樹脂球状微粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. メラミン及び/又はベンゾグアニンとホルムアルデヒドとの水親和性初期縮合物を、界面活性剤を含む水性液中で、炭素数10~18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸の存在下に縮合硬化して、硬化樹脂の乳濁液を生成せしめた後、乳濁液より硬化樹脂を分離、乾燥することを特徴とする均一な粒子径を有する硬化樹脂球状微粒子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、プラスチックフィルムの接着性向上剤や液晶表示装置用スペーサーなどの各種用途に有用な、メラミンもしくはベンゾグアニン系アミノ樹脂製の均一な粒子径を有する硬化

の範囲で反応させる方法(特公昭43-29159号)が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記したような乳化重合法では、均一な粒子径を有する球状微粒子が比較的容易に得られるが、耐熱性、耐溶剤性の不足や強度面での制約があり、特にプラスチック中や極性溶剤に混練して使用される改質剤や顔料用途に不向きである。

また、前記したアミノ樹脂の球状微粒子を得る方法では、均一な粒子径を有する球状微粒子を得ることは実用上困難である。例えば特公昭32-5743号の方法では、大量の水の添加によりメラミン樹脂の縮合を阻止して球状微粒子の粗大化を防止しているため、得られる球状微粒子は耐熱性、耐溶剤性に劣つたものとなり、また、該微粒子の粗大化を完全に防止したまま粉体として取り出すことが困難であり、実質均一な粒子径の球状微粒子は得られない。また、特公昭43-29159号の方法では、メラミン樹脂の沈殿物が形成されるまで高温で反応させ

- 3 -

ゾグアナミンとホルムアルデヒドとの水親和性初期縮合物を、界面活性剤を含む水性液中で、炭素数10~18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸の存在下に縮合硬化して硬化樹脂の乳濁液を生成せしめた後、乳濁液より硬化樹脂を分離、乾燥することを特徴とする均一な粒子径を有する硬化樹脂球状微粒子の製造方法に関するものである。

本発明で用いられるメラミン及び/又はベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの水親和性初期縮合物は、メラミン又はベンゾグアナミンあるいはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを常法に従つて反応させて得られる水溶性あるいは分散性の樹脂状物である。水親和性の程度は、一般に15℃で初期縮合物に水を滴下して白濁を生じるまでの水滴下量の初期縮合物に対する重量% (以下、これを水混和度といふ) によつて測定されるが、本発明に好適な初期縮合物の水混和度は100%以上である。水混和度が100%未満の初期縮合物では界面活性剤

- 5 -

られるが、反応は安定な懸濁状態で行われていないため、反応中に生成した球状微粒子は凝集や融着を起こし、実際上均一な粒子径の球状微粒子を得ることは非常に困難であり、事実かさ密度の大きな粉体しか得られないものである。

本発明は従来技術の前記した如き問題点を解消するものである。したがつて、本発明の目的は耐熱性、耐溶剤性に優れかつ均一な粒子径を有する硬化樹脂球状微粒子を各種用途に利用可能な粉体として提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、均一な粒子径を有する硬化樹脂の安定な乳濁液經由して球状微粒子を得るべく研究した結果、メラミン及び/又はベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの水親和性初期縮合物が水性液中で特定のスルホン酸と特異な界面化学的挙動を起こして安定な乳濁液を生成するという知見に基いて、本発明を完成したものである。

すなわち本発明は、メラミン及び/又はベン

- 4 -

を含んだ水性液中で、いかに分散しても粒子径の比較的大きい不均一な乳濁液しか形成せず、最終的に得られる球状微粒子は均一な粒子径のものとなりにくい。また、ホルムアルデヒドとしては、ホルマリン、トリオキサン、バラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドを発生するものであればいずれも使用することができる。

本発明に用いられる界面活性剤には特に制限はなく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤など全ての界面活性剤が使用できるが、特にアニオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤あるいはそれらの混合物が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、ナトリウムデシルサルフェート、カリウムデシルサルフェートなどの如きアルカリ金属アルキルサルフェート；アンモニウムデシルサルフェートなどの如きアンモニウムアルキルサルフェート；ナトリウムデシルポリクリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリソエート；ス

-64-

- 6 -

ルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩などの如きアルキルスルホン酸塩；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミノレエート、トリエタノールアミンアビエテートなどの如き脂肪酸塩；ナトリウムドデシルベンセンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェートなどの如きアルキルアリールスルホン酸塩；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート塩などが使用でき、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールのモノラウレートなどの如き脂肪酸モノグリセライド；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合

- 7 -

アルキルベンセンスルホン酸の使用量は、初期縮合物100重量部に対し0.1～20重量部の範囲、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。0.1重量部未満の少量では縮合硬化に長時間を要し、また、硬化樹脂の安定な乳濁液が得られず、最終的に凝聚粗大化した粒子しか得られない。また、20重量部を超える多量では、生成した乳濁液中の樹脂粒子中に必要以上にアルキルベンセンスルホン酸が分配される結果、樹脂粒子が可塑化されて縮合硬化中に粒子間の凝聚、融着が生じやすくなり、最終的に均一な粒子径を有する球状微粒子が得られない。

本発明において水親和性初期縮合物を水性液中で縮合硬化させるには、初期縮合物の水溶液もしくは初期縮合物が水中に微分散した乳白色の分散液に前期界面活性剤とアルキルベンセンスルホン酸を加えて、0℃の低温から加圧下100℃以上の高温で攪拌下に保持すればよい。界面活性剤及びアルキルベンセンスルホン酸の添加方法には特に制限はなく、例えば水性液中

体：エチレンオキサイドと脂肪族アミン、アミドまたは酸との縮合生成物などが使用できる。

界面活性剤の使用量は特に制限はないが、好ましくは初期縮合物100重量部に対し0.01～10重量部の範囲である。0.01重量部未満の少量では硬化樹脂の安定な乳濁液が得られないことがあり、また、10重量部を超える多量では乳濁液に不必要的泡立ちを起こしたり最終的に得られる球状微粒子の物性に悪影響を与えることがある。

本発明に用いられる炭素数10～18のアルキル基を有するアルキルベンセンスルホン酸は、前記初期縮合物の水性液中で、特異な界面活性能を発揮して、硬化樹脂の安定な乳濁液を生成するためには必須の成分であり、例えばデシルベンセンスルホン酸、ドデシルベンセンスルホン酸、テトラデシルベンセンスルホン酸、ヘキサデシルベンセンスルホン酸、オクタデシルベンセンスルホン酸などの中から1種又は2種以上を選んで使用することができる。

- 8 -

に予め界面活性剤やアルキルベンセンスルホン酸を混合しておいてから初期縮合物を水性液中に添加する方法でもよく、また、水性液中に初期縮合物を混合しておいてから界面活性剤やアルキルベンセンスルホン酸を添加する方法でもよい。また、初期縮合物の水性液中の濃度は、得られる乳濁液の取り扱い易さや操作の経済性を考慮すれば、5～20重量部が好ましい。

縮合硬化は、一般には90℃あるいはそれ以上の温度に昇温して一定時間保持することにより完結されるが、必ずしも高温での硬化は必要でなく、低温短時間であつても、乳濁液中の樹脂粒子がメタノールやアセトンで膨潤しなくなる程度まで硬化されていれば充分である。

以上のようにして得られた硬化樹脂の乳濁液は、均一な粒子径を有する球状微粒子が凝聚もなく非常に安定に存在してなつてゐる。硬化樹脂の乳濁液より硬化樹脂を分離、乾燥するには公知の方法によればよく、例えば自然沈降あるいは遠心沈降法とデカンテーションによる分離、

- 9 -

-65-

- 10 -

ろ過による分離など各種分離法や自然乾燥、減圧乾燥、熱風乾燥など各種乾燥法が自由に採用できる。また、分離に先立つて、硫酸アルミニウム等の凝聚剤を添加して分離を促進することもできる。

乾燥して得られる硬化樹脂はボールミル等の極く軽い力で容易に乳濁液中の硬化樹脂粒子と同じ球状で均一な粒子径を有する微粒子とすることができる。

#### (作用)

本発明において、界面活性剤と特定のアルキルベンゼンセンスルホン酸を用いることにより、メラミン及び/又はベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの均一な粒子径を有する硬化樹脂の安定な乳濁液が得られる理由については明らかではない。しかし、アルキルベンゼンセンスルホン酸を用いず他の酸を用いて縮合硬化した場合、一たん生成した乳濁液が直ちに凝聚したりあるいは乳濁液中の硬化樹脂粒子の粗大化が起こることを考慮すれば、アルキルベンゼンセンスルホン

-11-

粒子を0.1~20ミクロンの範囲の任意の粒子径で調製することができる。また、本発明の方法で得られた硬化樹脂球状微粒子は、メラミンあるいはベンゾグアナミン系アミノ樹脂が本来有している耐熱性、耐水性、耐溶剤性などの優れた諸性能を備えていることに加え、均一な球状で水、有機溶媒、プラスチック等の各種媒体への分散性が極めて優れている。したがつて、本発明の方法で得られた硬化樹脂球状微粒子は、プラスチックフィルム・シートの滑り性向上剤、プロンギング防止剤、艶消し仕上げ剤、光拡散剤、表面硬度向上剤等の各種改質剤；液晶表示装置用スペーサー；測定・分析用標準粒子などの各種用途に有用であり、また、本発明における各工程の途中もしくはその前後に、酸性染料、塩基性染料、<sup>蛍光染料</sup>、蛍光増白剤などの各種染料を添加することにより着色された硬化樹脂球状微粒子とすることもでき、この着色された微粒子は塗料、インキ、プラスチック着色用の顔料として使用することもできる。

-13-

酸が初期縮合物との間で界面化学的に作用して、生成した乳濁液中の硬化樹脂粒子を安定に保つてのこととは明らかである。

本発明者らは、アルキルベンゼンセンスルホン酸の一部が乳濁液中の硬化樹脂粒子の界面付近に配向して存在する結果、硬化樹脂粒子界面の性質をメラミンもしくはベンゾグアナミン系アミノ樹脂本来の乳濁化しにくい性質から本発明で用いる界面活性剤で安定に乳濁化しやすい性質に変えているためではないかと推測している。しかし、この理由から本発明は何ら制限されることはないが、本発明に用いられる界面活性剤と特定のアルキルベンゼンセンスルホン酸の硬化樹脂粒子の乳濁液中での安定化に与える相乗作用は驚くべきものである。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、初期縮合物の縮合度すなわち水親和性の程度、界面活性剤やドデシルベンゼンセンスルホン酸の使用量を調節することにより、均一な粒子径を有する硬化樹脂球状微

-12-

以下、実施例によつて本発明をさらに詳しく述べる。なお、特にことわらない限り、部は重量部、%は重量%を表わす。

#### 実施例1

搅拌機、還流冷却器、温度計を備えた四つ口フラスコにメラミン150部、濃度37%のホルマリン290部及び濃度28%のアンモニア水溶液1.5部を仕込み、混合物とし、系のpHを8.0に調整した。この混合物を搅拌しながら70℃に昇温し、同温度で30分間反応させ、水混和度%の初期縮合物を得た。

別にアニオン系界面活性剤のネオベレックス0.5パウダー(花王石鹼製、ナトリウムドデシルベンゼンセンスルホネート)12部を水2240部に溶解しておき、この界面活性剤水溶液の温度を90℃に昇温し搅拌した。搅拌状態下にある界面活性剤水溶液に上記初期縮合物を投入し、ついで10%ドデシルベンゼンセンスルホン酸水溶液7.5部を加え、徐々に昇温し90℃で2時間保持して縮合硬化し、硬化樹脂の乳濁液を得た。

-66-

-14-

この乳濁液を光学顕微鏡（倍率800倍）で観察すると、粒子径が約0.5μの球状の微粒子からなり、それぞれの微粒子は激しくブラウン運動していることがわかつた。

この乳濁液を30℃まで冷却し、これに1%硫酸アルミニウム水溶液を200部添加したのち、吸引過し、固液分離した。分離して得た硬化樹脂を160℃の熱風乾燥機で2時間乾燥し、183部の硬化樹脂球状微粒子の集塊物を得た。この集塊物をボールミルで解集塊し、白色の硬化樹脂球状微粒子の粉体とした。この粉体を走査型電子顕微鏡で調べたところ、平均粒子径0.5μの均一な球状微粒子であることが確認できた。また、この硬化樹脂球状微粒子は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどの各種有機溶剤による膨潤あるいは溶解は皆無であつた。さらに、この硬化樹脂球状

-15-

部に投入し急冷した。この冷却された乳濁液を光学顕微鏡（倍率600倍）で観察すると、粒子径が約8μの非常に均一な球状の微粒子からなつていることがわかつた。次いで、この乳濁液から硬化樹脂を沈降分離して得られたペーストを、エマルゲン430、7.5部及びドデシルベンゼンスルホン酸4.5部を水2000部に溶解させて得た水溶液中に超音波分散機を用いて分散した。分散して得られた乳濁液を搅拌しながら徐々に90℃まで昇温し、同温度で1時間保持して完全硬化させ、十分に硬化した樹脂の懸濁液を得た。この乳濁液から硬化樹脂を遠心沈降分離し、これを150℃の熱風乾燥機で4時間乾燥し、120部の硬化樹脂球状微粒子の集塊物を得た。この集塊物をボールミルで解集塊し、白色の硬化樹脂球状微粒子の粉体とした。

この粉体の粒度分布を粒度分布測定機（コルターカウンターモデルTA-II、C-1000、Coulter Electronics Inc.製）で測定すると、平均粒子径8.0μ、標準偏差0.5μであり、非

微粒子を250℃以上の温度に加熱しても融着、溶融等の現象は認められなかつた。

#### 実施例2

実施例1で使用したのと同じ四つロフラスコにメラミン75部、ベンゾグアナミン75部、濃度37%のホルマリン290部及び濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液1.16部を仕込み混合物とし、系のpHを8.0に調整した。この混合物を搅拌しながら85℃に昇温し同温度で1.5時間反応させ、水混和度200%の初期縮合物を得た。別にノニオン系界面活性剤のエマルゲン430（花王石鹼製、ポリオキシエチレンオレイルエーテル）7.5部を水2455部に溶解しておき、この界面活性剤水溶液の温度を50℃に昇温し搅拌した。搅拌状態下にある界面活性剤水溶液に上記初期縮合物を投入して、初期縮合物の乳濁液を得た。これに5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液90部を加え、50～60℃の温度で3時間保つて縮合硬化し、硬化樹脂の乳濁液を得た。この乳濁液を冷水3000

-16-

常に狭い粒度分布であることがわかつた。

また、この粉体を走査型電子顕微鏡で調べたところ、平均粒子径8μの均一な球状微粒子であることが確認できた。

この硬化樹脂球状微粒子はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどの各種有機溶剤による膨潤あるいは溶解は皆無であつた。さらに、硬化樹脂球状微粒子を250℃以上の温度に加熱しても融着、溶融等の現象は認められなかつた。

#### 実施例3

メラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物（日本カーバイド製、ニカレジンS-260）250部及びノニオン系界面活性剤のエマルゲン930（花王石鹼製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）7.5部を水2340部に加えて、搅拌しながら70℃に昇温して溶解した。得ら

-17-

-67-

-18-

れた初期結合物の水溶液に 5 % ドデシルベンセンスルホン酸水溶液 90 部を加え、70 ℃ で 30 分間保持した後徐々に 90 ℃ まで昇温し 90 ℃ で 1 時間保持して結合硬化させた。

結合硬化して得られた硬化樹脂の乳濁液を光学顕微鏡で観察すると、粒子径が約 1  $\mu$  の均一な球状の微粒子からなつていることがわかつた。この乳濁液を 30 ℃ まで冷却しこれに 1 % 硫酸アルミニウム水溶液を 200 部添加したのち、遠心沈降して固液分離した。分離して得た硬化樹脂を 160 ℃ の熱風乾燥機で 3 時間乾燥し、178 部の硬化樹脂球状微粒子の集塊物を得た。この集塊物をポールミルで解集塊し、白色の硬化樹脂球状微粒子の粉体とした。

この粉体を走査型電子顕微鏡で調べたところ、平均粒子径 1.0  $\mu$  の均一な球状微粒子であることが確認できた。

また、粒度分布測定機（コールターカウンターモデル TA-II 型）で測定したところ、平均粒子径 1.0  $\mu$ 、標準偏差 0.2  $\mu$  の粒度分布の狭い

樹脂 硬化球状微粒子であることがわかつた。この硬化樹脂球状微粒子はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどの各種有機溶剤による膨潤あるいは溶解は皆無であつた。さらに、硬化樹脂球状微粒子を 250 ℃ 以上の温度に加熱しても融着、溶融等の現象は認められなかつた。

#### 比較例 1

実施例 1 における 10 % ドデシルベンセンスルホン酸水溶液の代わりに 10 % 硫酸水溶液を 10 部加える他は、実施例 1 と全く同様にして結合硬化したが、硬化樹脂の乳濁化後すぐに硬化樹脂の凝集を生じ、沈降及び器壁や搅拌機への付着が発生し、搅拌不能となつた。

#### 比較例 2

実施例 2 における 5 % ドデシルベンセンスルホン酸水溶液の代わりに 5 % スルフアミン酸水

-19-

-20-

溶液を 60 部加える他は、実施例 2 と全く同様にして結合硬化したが、硬化樹脂の乳濁化後すぐに硬化樹脂の凝集を生じ、沈降及び器壁や搅拌機への付着が発生し、搅拌不能となつた。

#### 比較例 3

実施例 3 における 5 % ドデシルベンセンスルホン酸水溶液の代わりに 5 % 塩化アンモニウム水溶液 90 部を加える他は、実施例 3 と全く同様にして結合硬化したが、硬化樹脂の乳濁化後すぐに硬化樹脂の凝集を生じ、沈降及び器壁や搅拌機への付着が発生し、搅拌不能となつた。

#### 実施例 4

実施例 1 における初期結合物中に蛍光増白剤（カーライト ACR、日本化薬製）1.5 部を加える以外は実施例 1 と全く同じ手順で蛍光を有した白色度の高い硬化樹脂球状微粒子の粉末を得た。これを走査型電子顕微鏡で調べたところ平均粒子径 0.5  $\mu$  の均一な球状微粒子であることが確認できた。

-21-

-68-

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62068811 A**

(43) Date of publication of application: **28.03.87**

(51) Int. Cl

**C08G 12/30**  
**C08G 12/30**  
**C08G 12/30**  
**C08J 3/12**

(21) Application number: **60206608**

(22) Date of filing: **20.09.85**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI KAGAKU  
KOGYO CO LTD**

(72) Inventor: **TSUBAKIMOTO TSUNEO  
FUJIKAWA IWAO  
KUSHINO MITSUO  
KOTO KEIJI**

**(54) PRODUCTION OF SPHERICAL FINE CURED  
RESIN PARTICLE HAVING UNIFORM PARTICLE  
DIAMETER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled fine particles having a uniform particle diameter, improved heat and water resistance and good dispersibility in various media and useful for slipperiness improvers, etc., by condensing and during a hydrophilic precondensate in the presence of a specific sulfonic acid and separating and drying the cured resin.

CONSTITUTION: (A) A hydrophilic precondensate of (i) melamine and/or (ii) benzoguanamine and (iii) formaldehyde is condensed and cured in the presence of (B) an alkylbenzenesulfonic acid having a 10W18C alkyl group, e.g. dodecylbenzenesulfonic acid, in (B) an aqueous solution containing a surfactant to form an emulsion of the resultant cured resin. The cured resin is then separated from the emulsion and dried to afford the aimed fine particles.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio